

(19) Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



(11) Veröffentlichungsnummer: 0 655 464 A2

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 94118125.7

(51) Int. Cl. 5: C08F 2/24, C09D 157/00,  
C09J 157/00

(22) Anmeldetag: 17.11.94

(30) Priorität: 29.11.93 DE 4340563

(71) Anmelder: HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
31.05.95 Patentblatt 95/22

D-65926 Frankfurt (DE)

(44) Benannte Vertragsstaaten:  
AT DE ES FR GB GR IT NL PT SE

(72) Erfinder: Gerharz, Bettina, Dr.  
Rheinallee 26  
D-55118 Mainz (DE)  
Erfinder: Kroggel, Matthias, Dr.  
Am Flachsland 15  
D-65779 Kelkheim (DE)

(54) Verfahren zur Herstellung von Schutzkolloid-stabilisierten Dispersionen.

(57) Verfahren zur Herstellung von Schutzkolloid-stabilisierten Dispersionen unter Verwendung Sulfonatgruppenhaltiger Polyvinylacetale als Schutzkolloid bei der Dispersionsherstellung, gegebenenfalls in Kombination mit zusätzlichen Emulgatoren oder weiteren Schutzkolloiden. Die Dispersionen besitzen eine vom pH-Wert abhängige Viskosität und eignen sich zur Beschichtung und zum Verkleben von Substraten, als Rheologiemodifizierungsmittel sowie als Bindemittel für feste Farben.

Die EP-A 655464 zeigt → Verfahren zur Herstellung von Schutzkolloid-stabilisierten Dispersionen unter Verwendung von sulfonatgruppenhaltigen Polyvinylacetaten. Bei der Dispersionsherstellung wird ein Schutzkolloid zugesetzt, das aus einem Polymeren besteht, das eine hydrophile Gruppe und eine hydrophobe Gruppe aufweist. Die hydrophile Gruppe ist eine Sulfonatgruppe, die hydrophobe Gruppe ist eine Vinylgruppe. Das Schutzkolloid wird in einer wässrigen Phase mit einem Emulgator zusammengebracht und dann in eine Ölphase mit einem anderen Emulgator eingetragen. Die Emulgatoren sind so gewählt, dass sie die Emulsion stabilisieren. Die resultierende Dispersion hat eine niedrige Viskosität und kann zur Beschichtung von Substraten oder zum Verkleben von Fasern verwendet werden. Sie kann auch als Bindemittel für feste Farben dienen.

A2  
EP 0 655 464 A2

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Schutzkolloid-stabilisierten Dispersionen unter Verwendung Sulfonatgruppen-haltiger Polyvinylacetale als Schutzkolloid sowie die Verwendung derartiger Dispersionen in wässrigen Bindemittelsystemen.

Dispersionen werden in vielen Anwendungsbereichen eingesetzt, beispielsweise im Klebstoffsektor, im Baustoffsektor, für Innen- und Glanzfarben, Außenanstrichfarben und Holzleime. Bei Dispersionen unterscheidet man zwischen Emulgator-stabilisierten und Schutzkolloid-stabilisierten Systemen. Weiterhin muß zwischen ionogen stabilisierten und nichtionogen stabilisierten Dispersionen unterschieden werden.

Für eine Vielzahl von Verarbeitungsverfahren im Anwenderbereich müssen die eingesetzten Dispersionen extrem scherstabil sein. Diese Anforderungen genügen Emulgator-stabilisierte Dispersionen in der Regel nicht. Aus diesem Grund werden Schutzkolloid-stabilisierte oder zumindest zusätzlich Schutzkolloid-stabilisierte Dispersionen verwendet.

Schutzkolloid-stabilisierte Dispersionen sind bekannt aus J. Appl. Polym. Sci., Vol. 40, 333-343 (1990) sowie aus Polym. Mat. Sci. & Eng. 51, 172 (1984). Ein Verfahren zur Emulsionspolymerisation von ethylenisch ungesättigten Monomeren in Gegenwart von hydrophob-modifizierter Hydroxyethylcellulose ist in EP-A 0 334 354 beschrieben. Vor allem in Reinacrylatdispersionen neigen hydrophob-modifizierte Hydroxyethylcellulosen jedoch zur Partikelaggregation und Destabilisierung (J. Appl. Polym. Sci., Vol 40, 333-343, 1990). Hohe Propfraten bei der Polymerisation von Acrylatmonomeren auf Celluloseethern führen zu mangelhafter Filmklarheit und Dilatanz der Dispersion (J. Coat. Techn., Vol. 61 (779), 49, 1989).

Ein weiterer Nachteil der bekannten Schutzkolloid-stabilisierten Dispersionen besteht darin, daß die gewünschte Verarbeitungsviskosität nachträglich durch Zusatz von Verdickern, Füllstoffen oder auch durch Verdünnen eingestellt werden muß.

Problematisch ist dann auch häufig die Stabilität derartig eingestellter Dispersionen. Um Koagulation oder Absetzen der Dispersionen zu vermeiden, müssen in Abhängigkeit von den eingesetzten Zusatzstoffen jedesmal spezielle Rezepturen erarbeitet werden.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war demzufolge, ein Verfahren zur Herstellung von Dispersionen mit möglichst hoher Scherstabilität bereitzustellen, deren Rheologie in einem möglichst weiten Bereich ohne die oben aufgeführten Nachteile auf einfachem Weg einstellbar ist.

Es wurde nun gefunden, daß sich Dispersionen durch Zusatz von Sulfonatgruppen-haltigen Polyvinylacetat-Schutzkolloiden während des Polymerisationsverfahrens herstellen lassen, deren Viskosität sich über den pH-Wert in weiten Grenzen einstellen läßt.

Die vorliegende Erfindung betrifft also ein Verfahren zur Herstellung von Schutzkolloid-stabilisierten Dispersionen unter Verwendung Sulfonatgruppen-haltiger Polyvinylacetale als Schutzkolloid bei der Dispersionsherstellung gegebenenfalls in Kombination mit zusätzlichen Emulgatoren oder weiteren Schutzkolloiden.

Die bei der Dispersionsherstellung einsetzbaren Sulfonatgruppen-haltigen Polyvinylacetale sind beispielsweise in den Patentanmeldungen EP-A 0 594 026, DD-A 0 222 882 und EP-A 0 368 832 beschrieben. Bevorzugt ist die Verwendung von Sulfonatgruppen-haltigen Polyvinylacetalen, die in der Patentanmeldung EP 0 594 026 beschrieben sind. Geeignete Polyvinylacetale besitzen vorzugsweise ein Molekulargewicht ( $M_w$ ) von 1.000 bis 300.000 g/mol, insbesondere 2.500 bis 175.000 g/mol.

Die erfindungsgemäß einzusetzenden Schutzkolloide sind durch Acetalisierung Sulfonatgruppen-haltiger Polyvinylalkohole mit Aldehyden oder durch Acetalisierung von Polyvinylalkoholen mit Sulfonatgruppen-haltigen Aldehyden nach literaturbekannten Verfahren herstellbar. Als Aldehyde für die Acetalisierung eignen sich aliphatische, cycloaliphatische und aromatische Aldehyde, bevorzugt ist die Verwendung von Acetaldehyd, Propionaldehyd, i-Nonanal, Hydroxyalkanalen mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen und Benzaldehyd, besonders bevorzugt ist der Einsatz von Butyraldehyd. Werden für die Acetalisierung Sulfonatgruppen-haltige Aldehyde verwendet, so eignen sich insbesondere sulfonierte Benzaldehyde.

Die erfindungsgemäß einzusetzenden Sulfonatgruppen-haltigen Polyvinylacetale enthalten bis zu 70 mol-% Vinylalkoholeinheiten, bis zu 84 mol-% Vinylacetaleinheiten, bis zu 20 mol-% Sulfonateinheiten (-SO<sub>3</sub><sup>-</sup>) und bis zu 20 mol-% Vinylacetateinheiten, bevorzugt sind Gehalte an Vinylalkoholeinheiten zwischen 25 und 50 mol-%, an Vinylacetaleinheiten zwischen 35 und 70 mol-%, an Sulfonateinheiten zwischen 1 und 15 mol-% und an Vinylacetateinheiten zwischen 0 und 3 mol-%. Darüber hinaus können die erfindungsgemäß Schutzkolloide bis zu 20 mol-% anderer Monomereinheiten enthalten, beispielsweise Styrol und Styrolderivate, ethylenisch ungesättigte Carbonsäuren, deren Ester, deren Amide oder deren Anhydride mit bis zu 25 Kohlenstoffatomen, Vinylester mit bis zu 20 Kohlenstoffatomen, n- und i-Alkylvinylester, n-Vinylpyrrolidone und deren Derivate, Acrylnitril, Olefine, Vinylether, bevorzugt Vinylester mit bis zu 15 Kohlenstoffatomen.

Bei der Dispersionsherstellung werden die Schutzkolloide erfindungsgemäß in einer Menge von bis zu 25 Gew.-%, bezüglich der eingesetzten Monomere, verwendet, bevorzugt sind Mengen von 1 bis 15 Gew.-%

%, insbesondere Mengen von 1 bis 8 Gew.-%.

Die erfindungsgemäßen Schutzkolloide können gegebenenfalls in Kombination mit anderen Schutzkolloiden und/oder Emulgatoren eingesetzt werden. Prinzipiell sind alle allgemein bei der Emulsionspolymerisation einsetzbaren Schutzkolloide in Kombination mit den erfindungsgemäßen Schutzkolloiden einsetzbar,

- 5 vorausgesetzt, daß sie mit den erfindungsgemäßen Schutzkolloiden verträglich sind.

In Kombination mit den erfindungsgemäßen Schutzkolloiden eignen sich beispielsweise Cellulosederivate, Polyvinylpyrrolidon, Polyacrylsäuren oder Polyacrylamid. Diese Schutzkolloide werden in einer Menge bis zu 5 Gew.-%, bezogen auf die eingesetzten Monomere, zusätzlich verwendet. Zusätzliche Emulgatoren können in Mengen von 0,1 bis 1,5 Gew.-% verwendet werden. Verwendung finden ionische und nichtionische Emulgatoren. Als anionische Emulgatoren eignen sich insbesondere Schwefelsäureester von Fettalkoholen, beispielsweise Laurylsulfat, Sulfierungsprodukte von oxalkylierten, insbesondere oxethylierten, zumeist 8 bis 12 Kohlenstoffatome im Alkylrest enthaltenden Alkylphenolen, wasserlösliche Alkalosalze von Fettsäuren und sulfonierte und alkalierte Biphenylether. Als nichtionische Emulgatoren können beispielsweise oxalkylierte, vorzugsweise oxethylierte, Fettalkohole, Fettamine, Fettsäureamide und/oder zumeist 8 bis 15 Kohlenstoffatome in den Alkylgruppen enthaltende Monoalkylphenole, die 5 bis 30, insbesondere 10 bis 25 Ethylenoxid-Einheiten im Molekül enthalten, eingesetzt werden.

Die erfindungsgemäßen Schutzkolloide werden bei der Dispersionsherstellung in Form einer wäßrigen Lösung, einer wäßrigen Emulsion oder Suspension im Reaktionsgefäß vorgelegt, können aber auch ganz oder teilweise während der Dispersionsherstellung dem Reaktionsansatz kontinuierlich oder diskontinuierlich zugesetzt werden.

Die Dispersionsherstellung findet statt, indem man dem im Reaktionsgefäß ganz oder teilweise vorgelegten Schutzkolloid, Schutzkolloid-Gemisch oder Schutzkolloid-Emulgator-Gemisch, ethylenisch ungesättigte Monomere bei der gewünschten Reaktionstemperatur kontinuierlich, diskontinuierlich oder batchweise zusetzt. Dabei können alle radikalbildenden Polymerisationsinitiatoren in den üblichen Mengen eingesetzt werden. Geeignete Initiatoren sind beispielsweise Alkali- und Ammoniumsalze der Peroxsäuren, wie Kalium-, Natrium- und Ammoniumpersulfat, sowie Redoxkatalysatoren, beispielsweise Kombinationen aus Ammoniumpersulfat und Ammoniumhydrogensulfat, oder Wasserstoffperoxid und Ascorbinsäure sowie tert.-Butylperoxid und Natrium-Formaldehyd-Sulfoxylat. Weiterhin können auch organische Peroxide, Percarbonate und Azoverbindungen eingesetzt werden, vorzugsweise Dibenzoylperoxid, Azobisisobutyronitril, tert.-Butylperoxydiethylacetat oder tert.-Butylperoxy-2-ethylhexanoat. Die Menge der eingesetzten Initiatoren liegt bei 0,1 bis 2, vorzugsweise bei 0,2 bis 1 Gew.-%, bezogen auf die Monomere. Die aufgeführten Initiatoren können auch in Mischung verwendet werden.

Prinzipiell sind bei der Dispersionsherstellung alle ethylenisch ungesättigten radikalisch polymerisierbaren Monomeren einsetzbar, wie sie üblicherweise für die Herstellung von Kunststoffdispersionen eingesetzt werden. Geeignete Monomere sind beispielsweise Carbonsäurevinylester mit 3 bis 20 Kohlenstoffatomen, insbesondere Vinylacetat, Vinylpropionat und Carbonsäurevinylester mit 9 bis 11 Kohlenstoffatomen in der Carbonsäurekomponente, weiterhin N-Vinylpyrrolidon und dessen Derivate, ethylenisch ungesättigte Carbonsäuren, deren Ester, deren Amide oder deren Anhydride, weiterhin  $\alpha$ -Olefine, insbesondere Ethylen und Propylen sowie Acrylnitril. Besonders bevorzugt ist die Verwendung ethylenisch ungesättigter Carbonsäuren, insbesondere von Acryl- und Methacrylsäure, weiterhin von ethylenisch ungesättigten Carbonsäureestern, insbesondere von Acryl- und Methacrylsäureestern mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen im Alkoholrest. Der Alkoholrest der Ester kann aus linearen oder verzweigten Alkylketten, Cycloaliphaten oder Aromaten bestehen, die zusätzlich mit Hydroxylgruppen, Halogenatomen oder Epoxidgruppen modifiziert sein können. Besonders bevorzugt ist auch der Einsatz von Styrol und Styrolderivaten.

45 Die Zudosierung der Monomeren kann in Form von Monomeremischungen oder in Form von Monomeremulsionen erfolgen. Im Falle von Monomeremulsionen können diese Schutzkolloid- und/oder Emulgatorstabilisiert sein, zur Stabilisierung der Monomeremulsionen finden die bereits aufgezählten Emulgatoren und Schutzkolloide Verwendung. Die aufgeführten Initiatorsysteme können bei der Dispersionsherstellung ganz oder teilweise im Reaktionsgefäß vorgelegt werden, ganz oder teilweise mit der Monomeremulsion zudosiert werden oder ganz oder teilweise parallel zur Monomeremischung zudosiert werden.

Verfahren für die Herstellung von Kunststoffdispersionen sind allgemein bekannt. Grundsätzlich können alle literaturbekannten Herstellungsverfahren für die Synthese von Dispersionen unter Verwendung der erfindungsgemäßen Schutzkolloide eingesetzt werden. Üblicherweise wird die Polymerisation in einem Bereich zwischen 40 bis 140 °C gegebenenfalls unter Druck durchgeführt, bevorzugt ist ein Temperaturbereich von 60 bis 90 °C.

Der erfindungsgemäße Einsatz der Sulfonatgruppen-haltigen Polyvinylacetale während des Emulsionspolymerisationsverfahrens führt zumindest teilweise zu einer Propfung der Sulfonatgruppen-haltigen Polyvinylacetale mit den eingesetzten Monomeren. Diese Modifikation der Sulfonatgruppen-haltigen Polyvinylace-

tale beeinflußt maßgeblich die Eigenschaften der Dispersion, insbesondere die Abhängigkeit der Viskosität der Dispersion vom pH-Wert.

Ein Gegenstand der Erfindung sind daher auch wässrige Dispersionen mit pH-Wert-abhängiger Viskosität, enthaltend Sulfonatgruppen-haltigen Polyvinylacetale als Schutzkolloide, mindestens ein Latexpolymer, 5 hergestellt durch Emulsionspolymerisation in Gegenwart des Sulfonatgruppen-haltigen Polyvinylacetals, gegebenenfalls weitere Schutzkolloide sowie gegebenenfalls Emulgatoren, dadurch gekennzeichnet, daß zumindest ein Teil der Sulfonatgruppen-haltigen Polyvinylacetale durch die zur Herstellung des Latexpolymer eingesetzten Monomere gepropt ist.

Die mittlere Teilchengröße der Latexpartikel der Dispersion liegt zwischen 100 und 1000 nm, vorzugsweise 10 150 und 500 nm. Der Feststoffgehalt der Dispersion liegt im Bereich von 30 bis 70 %, vorzugsweise von 40 bis 60 %.

Die Viskosität der erfindungsgemäßen Dispersionen ist durch Einstellung des pH-Wertes der Dispersionen im nicht-Newtonischen-Fließbereich über mehrere Dekaden variiert, so daß die Basis-Dispersionen an eine Vielzahl unterschiedlicher Anwendungsbereiche angepaßt werden können. Wird der pH-Wert einer 15 derartigen Basisdispersion zu niedrigen pH-Werten verschoben, nimmt die Viskosität der Dispersion ab, wird der pH-Wert der Basis-Dispersion zu höheren Werten hin verschoben, so steigt die Viskosität an. Dabei kann in einem pH-Bereich zwischen 2 und 12, vorzugsweise 3 und 10, in Abhängigkeit von der Art 20 der Dispersion, eine Viskosität im Bereich von 10 mPa·s bis 100 Pa·s eingestellt werden. Der Anwender hat somit die Möglichkeit, das spezifische Viskositätsprofil für seine spezielle Anwendung auf einfacherem Wege individuell einzustellen. Weiterhin lassen sich auf diesem Wege Dispersionen mit extrem hoher Viskosität, vorzugsweise > 25 Pa·s herstellen.

Die Dispersionen zeigen überraschenderweise unabhängig vom pH-Wert ein ausgesprochen strukturviskos Verhalten. Sie besitzen eine hohe Scherviskosität, vorzugsweise > 25 Pa·s, und eine gute Lagerbeständigkeit.

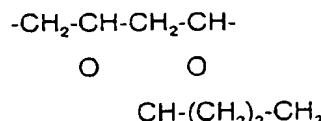
25 Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung der erfindungsgemäß hergestellten Dispersionen in wässrigen Bindemittelsystemen.

Aufgrund des beschriebenen Eigenschaftsprofils eignen sich Dispersionen mit den erfindungsgemäßen 30 Schutzkolloiden insbesondere als Rheologiemodifizierungsmittel für die unterschiedlichsten Systeme, insbesondere für wässrige Bindemittelsysteme. Die Verträglichkeit kann über das Schutzkolloid/Emulgatorsystem für jedes System maßgeschneidert werden.

Die erfindungsgemäßen Dispersionen, insbesondere Reinacrylatdispersionen, die Sulfonatgruppen-haltige Polyvinylacetale als Schutzkolloide enthalten, eignen sich insbesondere auch zur Herstellung klarer Dispersionsschichten. Weiterhin induziert das verwendete Schutzkolloidsystem gute Haftung der Dispersionen auf den unterschiedlichsten Materialien. Aus diesem Grund eignen sich Dispersionen, die mit den erfindungsgemäßen Schutzkolloiden hergestellt werden insbesondere für die Beschichtung und Verklebung von Glas, Metallen, Holz, Papier, Naturfasern, mineralischen Materialien und Polymersubstraten. Aufgrund der stark Scherratenabhängigen und zudem über den pH-Wert einstellbaren Viskositäten lassen sich die Dispersionen hervorragend in Anwendungs- und Verarbeitungsbereichen einsetzen, die während des Verarbeitungsvorgangs deutlich niedrigere Viskositäten erfordern, beispielsweise in spritzbaren Antidröhnenmassen und als Bindemittel für feste Farben und als Bindemittel für Klebstoffe auf wässriger Basis.

### Beispiele

Die in den Beispielen angegebenen Teile und Prozente beziehen sich, wenn nicht anders angegeben, 45 auf das Gewicht. Der Begriff Acetal-Einheiten steht für den folgende Substituenten:



(2-n-Propyl-4-methylenyl-1,3-dioxolan-6-yl-)

55 Viskositätsbestimmung nach Methode 1:

Viskosität einer 10 %igen ethanolischen Lösung, ermittelt im Höppler-Viskosimeter bei 20 °C

**EP 0 655 464 A2**

Viskositätsbestimmung nach Methode 2:

Viskosität der Dispersion, ermittelt mit einem Haake-Rotationsviskosimeter (Rheomat VT 500) bei einem Schergefälle von  $D = 17,93 \text{ s}^{-1}$

- 5 Die Teilchengröße und die Teilchengrößenverteilung wurden durch Photonen-Korrelationsspektroskopie mittels eines ALV-Korrelators ermittelt. Die angegebene Teilchengröße entspricht dem hydrodynamischen Teilchendurchmesser.

**Beispiel 1 :**

- 10 Zunächst werden bereitgestellt:

Monomeremulsion, hergestellt aus  
430 g Wasser,

- 15 15 g ®Hostapal BV 50 %ig (Natriumsalz eines Alkylarylpolyglykolethersulfats),  
88 g Methylmethacrylat,  
352 g 2-Ethylhexylacrylat,  
220 g n-Butylacrylat,

- 15 g Methacrylsäure,  
20 3,4 g Ammoniumpersulfat,  
Initiatorlösung, bestehend aus  
0,35 g Ammoniumpersulfat,  
10 g Wasser.

- In einem 2l-Kolben werden vorgelegt  
25 370 g einer wäßrigen Dispersion eines Natrium-Ethensulfonat-Einheiten enthaltenden Polyvinylbutyrats

(analytische Daten des Sulfonat-haltigen Polyvinylbutyrats:

30	Acetal-Einheiten: Vinylalkohol-Einheiten: Vinylacetat-Einheiten: Natrium-Ethensulfonat-Einheiten: Feststoffgehalt der Dispersion:	74,1 % 18,9 % 1,3 % 5,7 % 23,7 %),
----	---	--

- 35 7,5 g ®Hostapal BV (50 %ig),  
30 g Monomeremulsion.

Die Vorlage wird im Reaktionsgefäß unter Rühren bei Umdrehungszahlen von 100-250 U/min auf eine Temperatur von 80-85 °C aufgeheizt. Bei einer Innentemperatur von 50-55 °C wird die Initiatorlösung zugegeben. Nachdem die Innentemperatur 80 °C erreicht hat, wird mit der Dosierung der restlichen

- 40 Monomeremulsion begonnen. Die Dosierung der Monomeremulsion erfolgt gleichmäßig über einen Dosierzeitraum von 3,5 h. Die Innentemperatur sollte während des Dosierens 82-84 °C betragen bei einer Außentemperatur von 85-86 °C. Die Nachreaktionszeit beträgt 1,5 h.

Analysendaten der erhaltenen Dispersion:

45	Feststoffgehalt: Teilchengröße (TG): TG-Verteilung: pH-Wert: Viskosität (Methode 2):	51,7 % 225 nm 1,61 3,8 2,7 Pa·s
----	--	---

EP 0 655 464 A2

Beispiel 2:

Zunächst werden bereitgestellt:

- 5 Monomeremulsion, hergestellt aus  
430 g einer wäßrigen Dispersion eines Natrium-Ethensulfonat-Einheiten enthaltenden Polyvinylbutyrals

(analytische Daten des Sulfonat-haltigen Polyvinylbutyrals:	
10	Acetal-Einheiten: 74,1 %
	Vinylalkohol-Einheiten: 18,9 %
	Vinylacetat-Einheiten: 1,3 %
	Natrium-Ethensulfonat-Einheiten: 5,7 %
15	Viskosität (Methode 1): 58,5 mPa·s
	Feststoffgehalt der Dispersion: 23,7 %).

- 15 g  $\ominus$ Hostapal BV (50 %ig),  
88 g Methylmethacrylat,  
352 g 2-Ethylhexylacrylat,  
20 220 g n-Butylacrylat,  
15 g Methacrylsäure,  
3,4 g Ammoniumpersulfat,  
Initiatorlösung, bestehend aus  
0,35 g Ammoniumpersulfat,  
25 10 g Wasser.

In einem 2l-Kolben werden vorgelegt

- 370 g einer wäßrigen Dispersion eines Natrium-Ethensulfonat-Einheiten enthaltenden Polyvinylbutyrals

(analytische Daten des Sulfonat-haltigen Polyvinylbutyrals:	
30	Acetal-Einheiten: 74,1 %
	Vinylalkohol-Einheiten: 18,9 %
	Vinylacetat-Einheiten: 1,3 %
	Natrium-Ethensulfonat-Einheiten: 5,7 %
35	Viskosität (Methode 1): 58,5 mPa·s
	Feststoff der Dispersion: 23,7 %).

- 40 7,5 g  $\ominus$ Hostapal BV (50 %ig).  
30 g Monomeremulsion.  
Die Fahrweise der Polymerisation entspricht der in Beispiel 1 beschriebenen.

Analysendaten der erhaltenen Dispersion:	
45	Feststoffgehalt: 52,7 %
	Teilchengröße (TG): 200 nm
	TG-Verteilung: 2,01
	pH-Wert: 4,6
50	Viskosität (Methode 2): 24,5 Pa·s

Beispiel 3 :

Zunächst werden bereitgestellt:

- 55 Monomermischung, hergestellt aus  
72 g Methylmethacrylat,  
290 g 2-Ethylhexylacrylat,

**EP 0 655 464 A2**

- 180 g n-Butylacrylat,  
 15 g Methacrylsäure,  
 3,4 g Ammoniumpersulfat,  
 Initiatorlösung I, bestehend aus  
 5 0,35 g Ammoniumpersulfat,  
 10 g Wasser,  
 Initiatorlösung II, bestehend aus  
 3,4 g Ammoniumpersulfat,  
 20 g Wasser.  
 10 In einem 2l-Kolben werden vorgelegt  
 800 g einer wäßrigen Dispersion eines Natrium-Ethensulfonat-Einheiten enthaltenden Polyvinylbutyrats

(analytische Daten des Sulfonat-haltigen Polyvinylbutyrats:	
15	Acetal-Einheiten: 73,3 %
	Vinylalkohol-Einheiten: 18,9 %
	Vinylacetat-Einheiten: 1,2 %
	Natrium-Ethensulfonat-Einheiten: 6,6 %
20	Viskosität (Methode 1): 69,0 mPa·s
	Feststoffgehalt der Dispersion: 22,8 %),

30 g Monomermischung.

Die Vorlage wird im Reaktionsgefäß unter Rühren bei Umdrehungszahlen von 100-250 U/min auf eine Temperatur von 80-85 °C aufgeheizt. Bei einer Innentemperatur von 50-55 °C wird die Initiatorlösung zugegeben. Nachdem die Innentemperatur 80 °C erreicht hat, wird mit der Dosierung der Monomermischung begonnen. Parallel dazu wird die Initiatorlösung II dosiert. Die Dosierung der restlichen Monomermischung erfolgt gleichmäßig über einen Dosierzeitraum von 3,5 h. Die Innentemperatur sollte während des Dosierens 82-84 °C betragen bei einer Außentemperatur von 85-86 °C. Die Nachreaktionszeit beträgt 1,5 h.

30

Analysendaten der erhaltenen Dispersion:	
35	Feststoffgehalt: 54,1 %
	Teilchengröße (TG): 275 nm
	TG-Verteilung: 2,37
	pH-Wert: 4,6
	Viskosität (Methode 2): 32 Pa·s

40

**Beispiel 4 :**

Zunächst werden bereitgestellt:

- 45 Monomeremulsion, hergestellt aus  
 430 g Wasser,  
 15 g ®Hostapal BV (50 %ig),  
 88 g Styrol,  
 352 g 2-Ethylhexylacrylat,  
 50 220 g n-Butylacrylat,  
 15 g Methacrylsäure,  
 3,4 g Ammoniumpersulfat,  
 Initiatorlösung, bestehend aus  
 0,35 g Ammoniumpersulfat,  
 55 10 g Wasser.  
 In einem 2l-Kolben werden vorgelegt  
 370 g einer wäßrigen Dispersion eines Natrium-Ethensulfonat-Einheiten enthaltenden Polyvinylbutyrats

EP 0 655 464 A2

(analytische Daten des Sulfonat-haltigen Polyvinylbutyrals:

Acetal-Einheiten:	74,1 %
Vinylalkohol-Einheiten:	18,9 %
Vinylacetat-Einheiten:	1,3 %
Natrium-Ethensulfonat-Einheiten:	5,7 %
Viskosität (Methode 1):	58,5 mPa·s
Feststoffgehalt der Dispersion:	23,7 %),

- 10 7,5 g ®Hostapal BV (50 %ig),  
30 g Monomeremulsion.

Die Fahrweise der Polymerisation entspricht der im Beispiel 1 beschriebenen.

15 Analysendaten der erhaltenen Dispersion:

Feststoffgehalt:	51,6 %
Teilchengröße (TG):	250 nm
TG-Verteilung:	2,13
pH-Wert:	4,0
Viskosität (Methode 2):	5,4 Pa·s

Beispiel 5 :

- 25 Zunächst werden bereitgestellt:

Monomeremulsion, hergestellt aus  
430 g einer wäßrigen Dispersion eines Natrium-Ethensulfonat-Einheiten enthaltenden Polyvinylbutyrals

30 (analytische Daten des Sulfonat-haltigen Polyvinylbutyrals:

Acetal-Einheiten:	74,1 %
Vinylalkohol-Einheiten:	18,9 %
Vinylacetat-Einheiten:	1,3 %
Natrium-Ethensulfonat-Einheiten:	5,7 %
Viskosität (Methode 1):	58,5 mPa·s
Feststoffgehalt der Dispersion:	23,7 %),

- 40 140 g Methylmethacrylat,  
220 g Ethylhexylacrylat,  
180 g n-Butylacrylat.

15 g Acrylsäure,

3,4 g Natriumpersulfat,

- 45 Initiatorlösung, bestehend aus  
0,35 g Ammoniumpersulfat,  
10 g Wasser.

In einem 2l-Kolben werden vorgelegt

- 50 370 g einer wäßrigen Dispersion eines Natrium-Ethensulfonat-Einheiten enthaltenden Polyvinylbutyrals

## (analytische Daten des Sulfonat-haltigen Polyvinylbutyrs:

Acetal-Einheiten:	74,1 %
Vinylalkohol-Einheiten:	18,9 %
Vinylacetat-Einheiten:	1,3 %
Natrium-Ethensulfonat-Einheiten:	5,7 %
Viskosität (Methode 1):	58,5 mPa·s
Feststoffgehalt der Dispersion:	23,7 %,

10 30 g Monomeremulsion.

Die Fahrweise der Polymerisation entspricht der unter Beispiel 1 beschriebenen.

## Analysendaten der erhaltenen Dispersion:

Feststoffgehalt:	54,9 %
Teilchengröße (TG):	250 nm
TG-Verteilung:	2,19
pH-Wert:	4,4
Viskosität (Methode 2):	29,1 Pa·s

## Patentansprüche

- 25 1. Verfahren zur Herstellung von Schutzkolloid-stabilisierten Dispersionen unter Verwendung Sulfonatgruppen-haltiger Polyvinylacetale als Schutzkolloid bei der Dispersionsherstellung, gegebenenfalls in Kombination mit zusätzlichen Emulgatoren oder weiteren Schutzkolloiden.
- 30 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Sulfonatgruppen-haltigen Polyvinylacetale durch Acetalisierung Sulfonatgruppen-haltiger Polyvinylalkohole oder durch Acetalisierung von Polyvinylalkoholen mit Sulfonatgruppen-haltigen Aldehyden herstellbar sind.
- 35 3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Sulfonatgruppen-haltigen Polyvinylacetale bis zu 70 mol-% Vinylalkoholeinheiten, bis zu 84 mol-% Vinylacetateinheiten, bis zu 20 mol-% Sulfonateinheiten ( $\text{SO}_3^-$ ) und bis zu 20 mol-% Vinylacetateinheiten enthalten.
- 40 4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die für die Acetalisierung der Polyvinylalkohole oder der Sulfonatgruppen-haltigen Polyvinylalkohole eingesetzten Aldehyde aliphatische, aromatische oder cycloaliphatische Aldehyde mit bis zu 20 Kohlenstoffatomen sind.
- 45 5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der für die Acetalisierung der Polyvinylalkohole eingesetzte Aldehyd Butyraldehyd ist.
- 50 6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Sulfonatgruppen-haltigen Polyvinylacetale in Mengen von bis zu 25 Gew.-%, bezüglich der bei der Dispersionsherstellung eingesetzten Monomere, verwendet werden.
7. Verfahren Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die in Kombination mit den Sulfonatgruppen-haltigen Polyvinylacetalen zusätzlich einsetzbaren Emulgatoren in Mengen von bis zu 1,5 Gew.-%, bezüglich der eingesetzten Monomere, verwendet werden und diese Emulgatoren anionische oder nichtionische Emulgatoren sind.
- 55 8. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die in Kombination mit den Sulfonatgruppen-haltigen Polyvinylacetalen zusätzlich einsetzbaren Schutzkolloide in Mengen von bis zu 5 Gew.-%, bezüglich der eingesetzten Monomere, verwendet werden.
9. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die bei der Dispersionsherstellung einzeln oder gemischt eingesetzten Monomere aus Carbonsäurevinylestern mit 3 bis 20 Kohlenstoffatomen.

aus N-Vinylpyrrolidon und dessen Derivaten, aus ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren, deren Estern, deren Anhydriden oder deren Amiden, aus  $\alpha$ -Olefinen, aus Acrylnitril, aus Styrol oder Styrol-Derivaten bestehen.

- 5 10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß die bei der Dispersionsherstellung eingesetzten Monomere aus Acryl- oder Methacrylsäureestern mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen im Alkohol-Rest bestehen und der Alkohol-Rest der Ester aus linearen oder verzweigten Alkylketten, cycloaliphatischen oder aromatischen Resten besteht, die gegebenenfalls zusätzlich mit Hydroxylgruppen, Halogenatomen oder Epoxidgruppen modifiziert sind.
- 10 11. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die bei der Dispersionsherstellung einsetzbaren Initiatoren in Mengen von bis zu 2 Gew.-%, bezüglich der verwendeten Monomeren, eingesetzt werden und aus Alkali- und Ammoniumsalzen der Peroxsäuren, Redoxkatalysatoren oder organischen Peroxiden, organischen Azoverbindungen oder organischen Percarbonaten bestehen können und die Initiatoren auch in Mischung einsetzbar sind.
- 15 12. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Viskosität der Dispersionen in Abhängigkeit vom pH-Wert in einem pH-Wertbereich zwischen 2 und 12 zwischen 10 mPa·s und 100 Pa·s eingestellt wird.
- 20 13. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die erfindungsgemäß Schutzkolloide bei der Dispersionsherstellung im Reaktionsgefäß ganz oder teilweise vorgelegt werden oder ganz oder teilweise während der Polymerisation kontinuierlich in Reinform oder in Mischung mit den Monomeren zudosiert werden und die Polymerisation bei Temperaturen bis zu 140 °C gegebenenfalls unter Druck durchgeführt wird.
- 25 14. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die bei der Dispersionsherstellung eingesetzten Monomeren im Reaktionsgefäß ganz oder teilweise vorgelegt werden oder ganz oder teilweise während der Polymerisation kontinuierlich oder diskontinuierlich in Reinform oder in Mischung zudosiert werden.
- 30 15. Wäßrige Dispersion mit pH-Wert abhängiger Viskosität, enthaltend Sulfonatgruppen-haltigen Polyvinylacetale als Schutzkolloide, mindestens ein Latexpolymer, hergestellt durch Emulsionspolymerisation in Gegenwart des Sulfonatgruppen-haltigen Polyvinylacetals, gegebenenfalls weitere Schutzkolloide sowie gegebenenfalls Emulgatoren, dadurch gekennzeichnet, daß zumindest ein Teil der Sulfonatgruppen-haltigen Polyvinylacetale durch die zur Herstellung des Latexpolymer eingesetzten Monomere gepropft ist.
- 35 16. Verwendung der wäßrigen Dispersion nach Anspruch 15 zur Beschichtung oder zur Verklebung von Glas, Metallen, Holz, Papier, Naturfasern, mineralischen Materialien und Polymersubstraten.
- 40 17. Verwendung der wäßrigen Dispersion nach Anspruch 15 als Rheologiemodifizierungsmittel für wäßrige Lösungen und Dispersionen und als Bindemittel für feste Farben und Klebestifte.

45

50

55